Hyperfeinstruktur des Rotationsspektrums bei zwei vergleichbaren Quadrupolkopplungskonstanten: InJ

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Barbara Schenk

1970

Hyperfeinstruktur des Rotationsspektrums bei zwei vergleichbaren Quadrupolkopplungskonstanten: InJ

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Barbara Schenk

1. Gutachter: Professor Dr. J. Hoeft

2. Gutachter: Professor Dr. R. Honerjäger

UNIV. LEIDEN BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Zusammenfassung	4
1.	Einleitung	5
2.	Experimentelles	6
3.	Theorie	10
3. 1.	Energieniveaus	10
3. 2.	Näherungslösungen	14
3. 3.	Übergangswahrscheinlichkeiten	16
3. 4.	Der Rotationsübergang $J = 0 \rightarrow 1$	20
4.	Anpaßverfahren	21
5.	Meßergebnisse und Auswertung	24
5. 1.	Rotationsübergang $J = 2 \rightarrow 3$	24
5. 2.	Rotationsübergänge bei hohen Quantenzahlen J	35
	Literaturverzeichnis	38

Zusammenfassung

Frequenzen und relative Intensitäten der Hyperfeinstrukturlinien eines Rotationsübergangs eines zweiatomigen Moleküls, dessen beide Quadrupolwechselwirkungsenergien vergleichbar mit der Rotationsenergie sind, werden exakt berechnet. Zur Berechnung der Frequenzen werden Näherungslösungen diskutiert.

Es wird gezeigt, daß die üblichen Näherungsverfahren zur Berechnung der Intensitäten in vielen Fällen unbrauchbar sind.

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten beim Rotationsübergang $J = 0 \rightarrow 1$ wird ein einfacher Ausdruck abgeleitet.

Aus dem Hyperfeinstrukturspektrum des Rotationsübergangs $J = 2 \rightarrow 3$ von $^{115}In^{127}J$ wurden die beiden Quadrupolkopplungskonstanten und ihre Schwingungsabhängigkeit, aus demselben Rotationsübergang und aus hohen Übergängen ohne Hyperfeinaufspaltung die Dunhamkoeffizienten Y_{01}, Y_{11}, Y_{02} und Y_{21} dieses Moleküls bestimmt.

Die erneute Auswertung einer früheren Messung des Hyperfeinstrukturspektrums von $^{115}In^{35}Cl$ $(J = 1 \rightarrow 2)$ ermöglichte die Bestimmung der Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten von ^{35}Cl.

1. Einleitung

Reine Rotationsspektren von Molekülen liefern die bisher genauesten Informationen über die Form des Potentialminimums, in dem sich die Kerne befinden. Haben einer oder mehrere Kerne einen Spin $I > 1/2$ und damit ein Quadrupolmoment, so erhält man aus der hierdurch verursachten Aufspaltung zusätzlich Kenntnis über den Gradienten des elektrischen Feldes am Ort dieser Kerne. Die Kompliziertheit der Hyperfeinstruktur nimmt mit der Zahl der Kerne lawinenartig zu. Es ist deshalb sinnvoll, sich zunächst auf die systematische Untersuchung zweiatomiger Moleküle zu beschränken.

Seit Beginn der Entwicklung heizbarer Absorptionszellen[1] sind so eine große Zahl von Rotationsspektren zweiatomiger Moleküle gemessen worden. Bereits eine der ersten Arbeiten[2] behandelt die Rotationsspektren der Tl-, In- und Ga-Halogenide, also von Verbindungen mit zwei Quadrupolkernen. Allerdings wurde in der folgenden Zeit durch genauere Messung, Interpretation und Anpaßrechnung am InCl[3,4] gezeigt, daß die Berechnung der Molekülkonstanten dieser Verbindungsklasse noch nicht befriedigend war. Das InCl stellt insofern einen Sonderfall dar, als die Quadrupolwechselwirkung beider Kerne sehr verschieden und klein gegen die Rotationsenergie des Moleküls ist.

In dieser Arbeit wird mit dem InJ ein Molekül behandelt, bei dem alle drei Summanden des Hamiltonoperators, die Rotationsenergie und die Quadrupolwechselwirkungsenergien der beiden Kerne, etwa von derselben Größenordnung sind. Die gute Auflösbarkeit des beobachteten Spektrums machte eine genaue Anpaßrechnung erforderlich. Mit den hierzu entwickelten Rechenprogrammen können für jeweils einen Rotationsübergang in einem Schwingungszustand die Rotationskonstante und

die beiden Kopplungskonstanten bestimmt werden. Damit sollen auch die Rotationsspektren ähnlicher Moleküle (InBr, GaCl, GaBr, GaJ, AlCl, AlBr, AlJ, JCl u.a.) genau auswertbar werden.

2. Experimentelles

Zur Messung wurde das ursprünglich von Fitzky[5] entwickelte 100 kHz-Starkeffekt-Spektrometer des Instituts verwendet, dessen Wirkungsweise anhand des Blockschaltbilds (Abb.1) kurz erläutert werden soll. Strahlungsquelle ist ein Reflexklystron, das mit 20, 1/10 oder 1/100 Hz gesweept wird. Unmittelbar hinter das Klystron ist ein Einweghohlleiter geschaltet. Mit dem anschließenden Dämpfer wird die Energiedichte des Mikrowellenfeldes in der heizbaren Absorptionszelle geregelt und der Arbeitspunkt des Detektors festgelegt. Der Nachweis der Absorption erfolgt in bekannter Weise durch Starkeffektmodulation. Der Stark-Generator erzeugt ein elektrisches Wechselfeld variabler Amplitude (0 - 800 V) mit rechteckförmigem Verlauf. Das modulierte Absorptionssignal wird vom Detektor in eine 100 kHz-Spannung umgewandelt, die schmalbandig verstärkt, gleichgerichtet und auf dem Oszillographenschirm oder Schreiber sichtbar gemacht wird.

Die Messungen wurden bei 6,4 - 6,7 GHz und bei 32 - 40 GHz durchgeführt. Im niederfrequenten Bereich wurde eine von Hoeft konstruierte Zelle benutzt[6]. In den rechteckförmigen Wellenleiter wird als Stark-Elektrode eine etwas kleinere Platte eingeführt, durch Quarzstücke abgestützt und gegen den Wellenleiter isoliert (Abb.2a). Die Zuführung der Stark-Spannung erfolgt durch eine kleine Öffnung im oberen Teil des Wellenleiters. Um die Zelle reinigen zu können, ist sie im

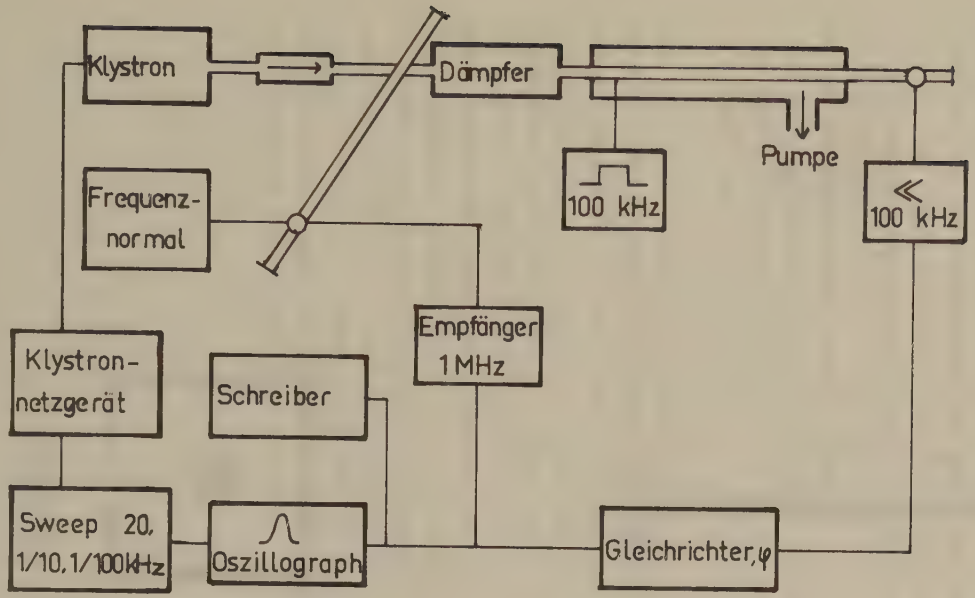
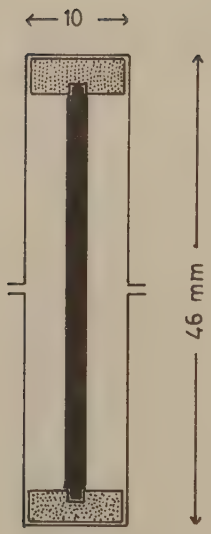


Abb.1 Schematischer Aufbau des Spektrometers



a

b

Abb. 2 Querschnitt durch Absorptionszellen

Bereich minimaler Wandströme aufgeschnitten. Die Substanz dampft durch einen seitlich angebrachten Schlitz in die Absorptionszelle.

Zu den Messungen im hochfrequenten Bereich wurde eine Neukonstruktion von Hoeft und Tiemann[6] verwendet (Abb.2b): In den Hohlleiter mit quadratischem Querschnitt ist als Stark-Elektrode ein Stift eingeführt, der im kalten Bereich durch zwei Teflon-Halterungen abgestützt ist. Ein durch die Elektrode und eine Teflon-Halterung geführter Stift leitet die Stark-Spannung zu. Die Substanz befindet sich in einem um den Hohlleiter gelegten Rohr und dampft durch einen Schlitz im unteren Teil in die Zelle.

Das InJ wurde durch Reduktion von InJ_3 mit metallischem Indium dargestellt: In einem Reagensglas wurde unter Vakuum (ca. 1 Torr) eine Mischung von InJ_3 und In geschmolzen und etwa eine Stunde auf kleiner Bunsenbrennerflamme erhitzt. Die dabei entstehende Substanz ist in kristallinem Zustand grau-violett glänzend, zerrieben braun. Im Gegensatz zum InJ_3 ist InJ kaum merklich hygroskopisch. Es kann im Exsiccator über Wochen aufbewahrt werden. Die Messungen wurden bei 260 bis 320°C durchgeführt. Es wurde keine Zersetzung in der Zelle beobachtet: Das im kalten Bereich der Absorptionszelle gefundene Sublimat kann zu erneuten Messungen wiederverwendet werden.

3. Theorie

Das Problem der quantenmechanischen Kopplung mehrerer Drehimpulse wurde zuerst in der Theorie der Atomspektren behandelt. Slater[7] entwickelte eine Methode zur numerischen Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zweier s-, p- oder d-Elektronen. Diese Rechnungen wurden auf Systeme mit drei und mehr Elektronen erweitert[8]. Die allgemeine Theorie der Kopplung von zwei oder drei Drehimpulsen wurde dann von Racah[9] entwickelt. Nach der Einführung der 3j- und 6j-Symbole durch Wigner[10] steht uns heute ein leicht zu handhabender Formalismus zur Verfügung[11], in dem auch die folgenden Rechnungen durchgeführt sind.

3. 1. Energieniveaus

Der Hamiltonoperator unseres Systems setzt sich aus der Rotationsenergie und den Quadrupolwechselwirkungsenergien der beiden Kerne mit den Spins I_1 und I_2 zusammen.

$$H = H_r(Jv) + H_1(I_1J) + H_2(I_2J) \qquad (1)$$

Hier bedeutet J die Rotations-, v die Schwingungsquantenzahl.

Wählt man als Basis die Produktdarstellung $D^{(J)} \times D^{(I_1)} \times D^{(I_2)}$ mit den Basiselementen $u(JM_J)v(I_1M_1)w(I_2M_2)$, so hat dieser Darstellungsraum die Dimension $(2J+1)(2I_1+1)\cdot(2I_2+1)$; er zerfällt in eine Anzahl irreduzibler Unterräume zu jeweils einem Wert des aus J, I_1 und I_2 zusammengesetzten Gesamtdrehimpulses F des Systems. Es ist also zweckmäßig, zu jedem F eine Basis $\psi(F)$ zu konstruieren. Diese Konstruktion ist nicht eindeutig, man kann entweder I_1 und J zu einem Zwischenwert F_1 und F_1 mit I_2 zu F, oder erst I_2 mit J zu F_2, F_2 mit

I_1 zu F zusammensetzen. Im ersten Fall erhält man eine Basis mit den Elementen $|(JI_1)F_1I_2,FM_F\rangle$, im zweiten Fall die Basis $|(JI_2)F_2I_1,FM_F\rangle$.

Die Dimension des gesamten Unterraums zu F ergibt sich aus folgender Überlegung: Bei festem J durchläuft F_1 die Werte $J+I_1$, $J+I_1-1$, ... $|J-I_1|$ und F die Werte F_1+I_2, ... $|F_1-I_2|$. Ein bestimmtes F erhalten wir dann, wenn F_1 nicht größer als Minimum$(J+I_1,F+I_2)$ und nicht kleiner als Maximum$(|J-I_1|, |F-I_2|)$ ist. Die Dimension ergibt sich nun durch Summation über J:

$$d(F)=\sum_J d(JF)=\sum_J \mathrm{Min}(J+I_1,F+I_2)-\mathrm{Max}(|J-I_1|,|F-I_2|)+1 \qquad (2)$$

Wir wählen die Basis $|(JI_1)F_1I_2,FM_F\rangle$ und berechnen die Matrixelemente des Hamiltonoperators (1)

$$\langle(J'I_1)F_1'I_2,FM_F|H_r+H_1+H_2|(JI_1)F_1I_2,FM_F\rangle \qquad (3)$$

Der 1.Summand ist diagonal in J und F_1[12].

$$\langle(J'I_1)F_1'I_2,FM_F|H_r|(JI_1)F_1I_2,FM_F\rangle=$$

$$=B_v'J(J+1)\delta_{JJ'}\delta_{F_1F_1'} \qquad (4)$$

$$B_v'=Y_{01}+Y_{11}(v+1/2)+Y_{02}J(J+1)+\ldots$$

Die Entwicklungskoeffizienten Y_{jl} sind die Dunham-Koeffizienten.

Die Basis ist so gewählt, daß der 2.Summand von (3) diagonal in F_1 ist[11].

$$E(JJ'I_1F_1)=\langle(J'I_1)F_1'I_2,FM_F|H_1|(JI_1)F_1I_2,FM_F\rangle=$$

$$=(-1)^{F_1+I_1}\frac{(eqQ)_1}{4}\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\,\frac{\begin{pmatrix}J & 2 & J'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix}F_1 & I_1 & J\\ 2 & J' & I_1\end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix}I_1 & 2 & I_1\\ -I_1 & 0 & I_1\end{pmatrix}}\delta_{F_1F_1'} \qquad (5)$$

Die Symbole in runden Klammern sind die Wignerschen 3j-, die in geschweiften Klammern die 6j-Symbole. Q ist das Quadrupolmoment des Kerns mit dem Spin I_1

$$Q = \langle I_1 I_1 | \sum_p (3z_p^2 - r_p^2) | I_1 I_1 \rangle,$$

q der Gradient des elektrischen Feldes am Ort desselben Kerns

$$q = \sum_i \frac{e_i}{r_i^3} \left(\frac{3z_i^2}{r_i^2} - 1 \right).$$

Das 3j-Symbol $\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ verschwindet, wenn $|J'-J|$ größer als 2 oder J+J' ungerade ist. Damit ist J' festgelegt: J' = J+2, J, J-2.

Zur Berechnung des 3. Summanden von (3) entwickeln wir $|(JI_1)F_1 I_2, FM_F\rangle$ nach $|(JI_2)F_2 I_1, FM_F\rangle$:

$$|(JI_1)F_1 I_2, FM_F\rangle = \sum_{F_2} c(JFF_1F_2) |(JI_2)F_2 I_1, FM_F\rangle. \qquad (6)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind bis auf einen Faktor durch die entsprechenden 6j-Symbole gegeben[11]

$$c(JFF_1F_2) = (-1)^{F_1+F_2+I_1+I_2} \sqrt{(2F_1+1)(2F_2+1)} \begin{Bmatrix} I_1 & J & F_1 \\ I_2 & F & F_2 \end{Bmatrix} \qquad (7)$$

Das Vorzeichen der Koeffizienten wird durch die Reihenfolge, in der die Drehimpulse gekoppelt werden, festgelegt. Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten wird es nötig werden, streng auf diese Reihenfolge zu achten. Für den 3. Summanden, der in F_2 diagonal ist, erhalten wir durch Einsetzen von (6) in (3)

$$\langle (J'I_1)F_1'I_2, FM_F | H_2 | (JI_1)F_1 I_2, FM_F \rangle =$$

$$= \sum_{F_2 F_2'} c(J'FF_1'F_2') c(JFF_1F_2) \langle (J'I_2)F_2'I_1, FM_F | H_2 | (JI_2)F_2 I_1, FM_F \rangle =$$

$$= \sum_{F_2} c(J'FF_1'F_2) c(JFF_1F_2) E(JJ'I_2F_2). \qquad (8)$$

Die Definition von $E(JJ'I_2F_2)$ ist analog zu (5) gewählt.

Durch Summation von (4), (5) und (8) erhalten wir das Matrixelement des Hamiltonoperators (3).

$$[B_v J(J+1) \delta JJ' + E(JJ'I_1F_1)] \delta F_1F_1' + \sum_{F_2} c(J'FF_1'F_2) c(JFF_1F_2) E(JJ'I_2F_2) \qquad (9)$$

mit J' = J+2, J, J-2.

Zur Berechnung der Struktur eines Übergangs $J_o \rightarrow J_o + 1$ sind, da bei der Aufstellung einer F-Matrix immer nur gerade oder nur ungerade J berücksichtigt zu werden brauchen, zwei Gruppen mit je $z(J_o)$ F-Matrizen aufzubauen.

$$z(J_o) = J_o + I_1 + I_2 - \mathrm{Max}(0, |J_o - I_1| - I_2) + 1$$

Der Grad einer F-Matrix ist durch (2) gegeben:

$$d_{J_o}(F) = \sum_{J = J_o, J_o \pm 2, \ldots} \mathrm{Min}(J + I_1, F + I_2) - \mathrm{Max}(|J - I_1|, |F - I_2|) + 1$$

Die Matrix (9) zerfällt in eine Anzahl von Untermatrizen, die wir als (F|JJ') bezeichnen wollen (Abb.3).

J_o-4, J_o-4	J_o-4, J_o-2	0	0	0
J_o-2, J_o-4	J_o-2, J_o-2	J_o-2, J_o	0	0
0	J_o, J_o-2	J_o, J_o	J_o, J_o+2	0
0	0	J_o+2, J_o	J_o+2, J_o+2	J_o+2, J_o+4
0	0	0	J_o+4, J_o+2	J_o+4, J_o+4

Abb.3 Die Struktur einer F-Matrix

Die Größe einer Untermatrix ist durch die Grenzen von F_1 und F_1' bestimmt.

$$F_1 = |J-I_1|, |J-I_1|+1, \ldots J+I_1$$

$$F_1' = |J'-I_1|, |J'-I_1|+1, \ldots J'+I_1 \qquad (10)$$

Nach der Diagonalisierung von (9) stehen in der Hauptdiagonale $d_{J_o}(F)$ Eigenwerte in beliebiger Reihenfolge. Es ist zweckmäßig, diese Eigenwerte nach der Größe zu ordnen und dann durch Abzählen die interessierenden Eigenwerte der Untermatrix $(F|J_oJ_o)$ herauszugreifen. Diese Eigenwerte werden mit einer Numerierung X, beim kleinsten Eigenwert mit 1 beginnend, versehen. Wir wollen sie als $W(J_oFX)$ bezeichnen. Die übliche Bezeichnung $W(J_oFF_1)$ ist rechnerisch unpraktisch und physikalisch nicht sinnvoll, da F_1 keine "gute" Quantenzahl ist. Zwar ist auch J_o keine "gute" Quantenzahl, aber diese Zuordnung scheint immerhin solange zwanglos, wie die Eigenwerte W(J-2 F X) für alle F, F', X und X' kleiner als W(J F'X') sind.

3. 2. Näherungslösungen

Wenn H_1+H_2 klein gegen H_r ist, dann kann auf eine vollständige Diagonalisierung des Hamiltonoperators (1) verzichtet werden. Insbesondere werden wir noch sehen, daß zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten Näherungslösungen ausreichend sind.

1.Näherung

Nach der Schrödingerschen Störungstheorie erhalten wir die Zusatzenergie W_2 zur Rotationsenergie $B_v'J(J+1)$ durch Diagonalisierung der Matrix

$$\langle (J_oI_1)F_1'I_2, FM_F|H_1+H_2|(J_oI_1)F_1I_2, FM_F\rangle =$$

$$= E(J_oJ_oI_1F_1)\delta F_1F_1' + \sum_{F_2} c(J_oFF_1'F_2)\, c(J_oFF_1F_2)\, E(J_oJ_oI_2F_2) \qquad (11)$$

Bis auf den in $(F|J_oJ_o)$ konstanten Summanden $B'_V J_o(J_o+1)$ ist diese Matrix (11) gleich der Untermatrix $(F|J_oJ_o)$. Diagonalisierung und Ordnen der Eigenwerte $W_Q(J_oFX)$ liefert die Energieniveaus

$$W(J_oFX)=B'_V J_o(J_o+1)+W_Q(J_oFX). \qquad (12)$$

Ist zusätzlich die Bedingung $H_2(I_2J_o) \ll H_1(I_1J_o)$ erfüllt, so ist F_1 wieder eine "gute" Quantenzahl, die Energieterme können direkt hingeschrieben werden:

$$W(J_oFF_1)=B'_V J_o(J_o+1)+E(J_oJ_oI_1F_1)+c^2(J_oFF_1F_2)E(J_oJ_oI_2F_2).$$

2.Näherung

Zur Berechnung der 2.Näherung bedienen wir uns der van-Vleck-Transformation[13]. Der Zusatzterm erhält die Form

$$\sum_{J\neq J_o}\sum_{F_1''}\frac{1}{E_{J_o}-E_J}\langle(J_oI_1)F_1I_2,FM_F|H_1+H_2|(JI_1)F_1''I_2,FM_F\rangle\times$$
$$\times\langle(JI_1)F_1''I_2,FM_F|H_1+H_2|(J_oI_1)F_1'I_2,FM_F\rangle$$

Ausmultiplizieren liefert unter Berücksichtigung der Definitionen (5) und (7)

$$\sum_J\frac{1}{E_{J_o}-E_J}\Big\{E^2(J_oJI_1F_1)\delta F_1F_1'+\sum_{F_2}E(J_oJI_2F_2)[c(JFF_1F_2)c(J_oFF_1'F_2)E(J_oJI_1F_1)+$$
$$+c(JFF_1'F_2)c(J_oFF_1F_2)E(J_oJI_1F_1')]+\sum_{F_2}c(J_oFF_1'F_2)c(J_oFF_1F_2)E^2(J_oJI_2F_2)\Big\} \qquad (13)$$

mit $E_J=B'_V J(J+1)$ und $J=J_o-2, J_o+2$.
Die drei Summanden in (13) sind proportional zu $(eqQ)_1^2/B'_V$, $(eqQ)_1(eqQ)_2/B'_V$ und $(eqQ)_2^2/B'_V$. Ist H_2 klein gegen H_1, so kann der dritte Summand, manchmal auch noch der zweite Summand vernachlässigt werden. Insgesamt erhalten wir die Quadrupolzusatzenergien in 2.Näherung durch Diagonalisierung der aus (11) und (13) zusammengesetzten Matrix

$$\Big[E(J_oJ_oI_1F_1)+\sum_J\frac{E^2(J_oJI_1F_1)}{E_{J_o}-E_J}\Big]\delta F_1F_1'+\sum_{JF_2}\frac{E(J_oJI_2F_2)}{E_{J_o}-E_J}[c(JFF_1F_2)c(J_oFF_1'F_2)E(J_oJI_1F_1)+$$
$$+c(JFF_1'F_2)c(J_oFF_1F_2)E(J_oJI_1F_1')]+\sum_{F_2}c(J_oFF_1'F_2)c(J_oFF_1F_2)\Big[E(J_oJ_oI_2F_2)+\sum_J\frac{E^2(J_oJI_2F_2)}{E_{J_o}-E_J}\Big] \qquad (14)$$

Obwohl die Matrixelemente (14) gegenüber den Matrixelementen (9) komplizierter zu berechnen sind, ist besonders bei Verwendung langsamer Rechner das störungstheoretische Verfahren vorzuziehen, weil bei gleicher Anzahl von Matrizen hier nur Matrizen vom Grad $d(J_oF)$ (2), bei vollständiger Diagonalisierung aber Matrizen vom Grad $d_{J_o}(F)=d(J_o-2\ F)+d(J_oF)+d(J_o+2\ F)$ zu diagonalisieren sind; die Rechenzeit wächst mit dem Quadrat des Grades der Matrix. Allerdings steckt in der van-Vleck-Transformation eine zusätzliche Vernachlässigung, die am einfachsten daran zu erkennen ist, daß in (14) nur die F_1' erfaßt werden, die in den Grenzen von F_1 enthalten sind; bei vollständiger Diagonalisierung hat F_1' andere Grenzen als F_1 (10).

3. 3. Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Zuordnung der gemessenen Hyperfeinstruktur eines Rotationsübergangs J → J+1 ist ohne Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten schwer möglich. Die bisher gebauten Spektrometer erlauben allerdings keine genauen Intensitätsmessungen, so daß zur Berechnung der Eigenvektoren bei fehlender Entartung die 1.störungstheoretische Näherung ausreicht. Ist aber z.B. der Eigenwert W(JFX)=W(JFX+1) zweifach entartet, so sind die bei der Diagonalisierung berechneten Eigenvektoren zu diesem Eigenwert Linearkombinationen der Eigenvektoren $\vec{a}$(JFX) und $\vec{a}$(JFX+1). Spalten in höherer Näherung die Übergänge meßbar auf, so daß wir uns für die Einzelintensitäten interessieren müssen, dann müssen die Eigenvektoren festgelegt werden: Eigenwerte und -vektoren müssen in 2.Näherung (14) berechnet werden.

Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit für einen

Übergang JFX → J+1 F'X'. Der Eigenzustand zum Eigenwert W(JFX) kann in unserer Basis in folgender Form dargestellt werden:

$$|FJXM_F\rangle = \sum_{F_1} a(FJX,F_1)\,|(JI_1)F_1I_2,FM_F\rangle \qquad (15)$$

Bei einer Diagonalisierung von (11) oder (14) z.B. nach dem Verfahren von Jacobi[14] können die Eigenvektoren $\vec{a}(FJX)$ gleichzeitig berechnet werden. Die Intensität eines elektrischen Dipolübergangs vom Zustand $|FJXM_F\rangle$ in den Zustand $|F'J'X'M'_F\rangle$ ist durch

$$\} \sim |\langle FJXM_F|\,\mu C_m^{(1)}\,|F'J'X'M'_F\rangle|^2$$

gegeben[11]. Wir summieren über magnetische Quantenzahlen und Polarisationen:

$$\}(J\to J+1, F\to F', X\to X') \sim \mu^2 |\langle FJX\|C^{(1)}\|F'J'X'\rangle|^2, \qquad (16)$$

wobei die Komponenten des Tensoroperators $C^{(1)}$ durch die Kugelfunktionen Y_{1m} gegeben sind

$C_m^{(1)} = (4\pi/3)^{1/2} Y_{1m}(\vartheta,\varphi)$.

Einsetzen von (15) in (16) liefert

$$\}(J\to J+1, F\to F', X\to X') \sim \mu^2 \Big|\sum_{F_1F_1'} a(FJX,F_1)\,a(F'J+1X',F_1')\langle (JI_1)F_1I_2,F\|C^{(1)}\|(J+1\,I_1)F_1'I_2,F'\rangle\Big|^2$$

$$= \mu^2(J+1)(2F+1)(2F'+1)\Big|\sum_{F_1F_1'}(-1)^{F_1+F_1'} a(FJX,F_1)\,a(F'J+1X',F_1')\sqrt{(2F_1+1)(2F_1'+1)}\begin{Bmatrix} F_1' & F & I_2 \\ F & F_1 & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} J & F_1 & I_1 \\ F_1' & J+1 & 1 \end{Bmatrix}\Big|^2 \qquad (17)$$

Der unter der Summe auftretende Phasenfaktor wird durch die Reihenfolge der Kopplung der Drehimpulse J, I_1 und I_2 festgelegt. Diese Reihenfolge ist selbstverständlich willkürlich wählbar, muß aber dieselbe sein, wie sie bei der Berechnung der Eigenvektoren, also bei der Definition der Transformationskoeffizienten (7) verwendet wurde. Die Dreiecksbedingungen für die 6j-Symbole legen die Auswahlregeln $F_1'=F_1-1,F_1,F_1+1$ und $F'=F-1,F,F+1$ fest.

Zur Normierung der Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen wir noch die Gesamtintensität des Übergangs J→J+1

$$\int(J\to J+1) = \sum_{FF'}\sum_{XX'} \int(J\to J+1, F\to F', X\to X') \sim$$

$$\sim \mu^2 \sum_{FF'}\sum_{F_1F_1'}\sum_{F_2F_2'} \langle (I_1J)F_1I_2, F\|C^{(1)}\|(I_1J+1)F_1'I_2, F'\rangle \langle (I_1J)\bar{F}_1I_2, F\|C^{(1)}\|(I_1J+1)\bar{F}_1'I_2, F\rangle \times$$

$$\times \sum_X a(FJX,F_1)\,a(FJX,\bar{F}_1) \sum_{X'} a(F'J+1X',F_1')\,a(F'J+1X',\bar{F}_1') \qquad (18)$$

Wegen der Orthonormalität der Eigenvektoren erhalten wir

$$\int(J\to J+1) \sim \sum_{FF'}\sum_{F_1F_1'} \mu^2 \langle (I_1J)F_1I_2, F\|C^{(1)}\|(I_1J+1)F_1'I_2, F'\rangle^2 =$$

$$= \mu^2 \sum_{FF'}\sum_{F_1F_1'} (2F+1)(2F'+1) \begin{Bmatrix} I_2 & F & F_1 \\ 1 & F_1' & F' \end{Bmatrix}^2 (2F_1+1)(2F_1'+1) \begin{Bmatrix} I_1 & J & F_1 \\ 1 & F_1' & J+1 \end{Bmatrix}^2 (2J+1)(2J+3) \begin{pmatrix} J & 1 & J+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Eine Orthogonalitätsbeziehung für die 6j-Symbole lautet[11]

$$\sum_F (2F_1+1)(2F'+1) \begin{Bmatrix} I_2 & F & \bar{F}_1 \\ 1 & F_1' & F' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_2 & F & F_1 \\ 1 & F_1' & F' \end{Bmatrix} = \delta F_1\bar{F}_1. \qquad (19)$$

Wiederholtes Einsetzen von (19) und Auswertung des 3j-Symbols liefert schließlich für die Gesamtintensität des Rotationsübergangs den einfachen Ausdruck

$$\int(J\to J+1) \sim \mu^2 \frac{J+1}{2J+1} \sum_{F_1=|I_1-J|}^{I_1+J} \sum_{F=|F_1-I_2|}^{F_1+I_2} (2F+1) = \mu^2 (J+1)(2I_1+1)(2I_2+1) \qquad (20)$$

Dividieren wir (17) durch (20), so erhalten wir die Intensität eines Übergangs JFX → J+1 F'X', normiert auf die Gesamtintensität dieses Rotationsübergangs.

$$\int(J\to J+1, F\to F', X\to X') \sim$$

$$\sim \frac{(2F+1)(2F'+1)}{(2I_1+1)(2I_2+1)} \left| \sum_{F_1F_1'} (-1)^{F_1+F_1'} a(FJX,F_1')\,a(F'J+1X',F_1') \times \right.$$

$$\left. \times \sqrt{(2F_1+1)(2F_1'+1)} \begin{Bmatrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & F_1 & I_1 \\ F_1' & J+1 & 1 \end{Bmatrix} \right|^2 \qquad (21)$$

Von Townes[12] wurde vorgeschlagen, in intermediären Kopplungsfällen (bei Kopplungskonstanten vergleichbarer Größe) die Intensitäten durch Mittelung aus den Grenzfällen zu berechnen. Abb.4 zeigt als Beispiel die Übergangswahrscheinlichkeiten J=2→3, F=5→6, X=1→X' eines Systems mit I_1=9/2, I_2=5/2. Die Intensitäten wurden in der Basis $|(I_1J)F_1I_2, FM_F\rangle$ in 2.Näherung nach (14) und (21) mit B_0=10, $(eqQ)_1$=0 bis -1,

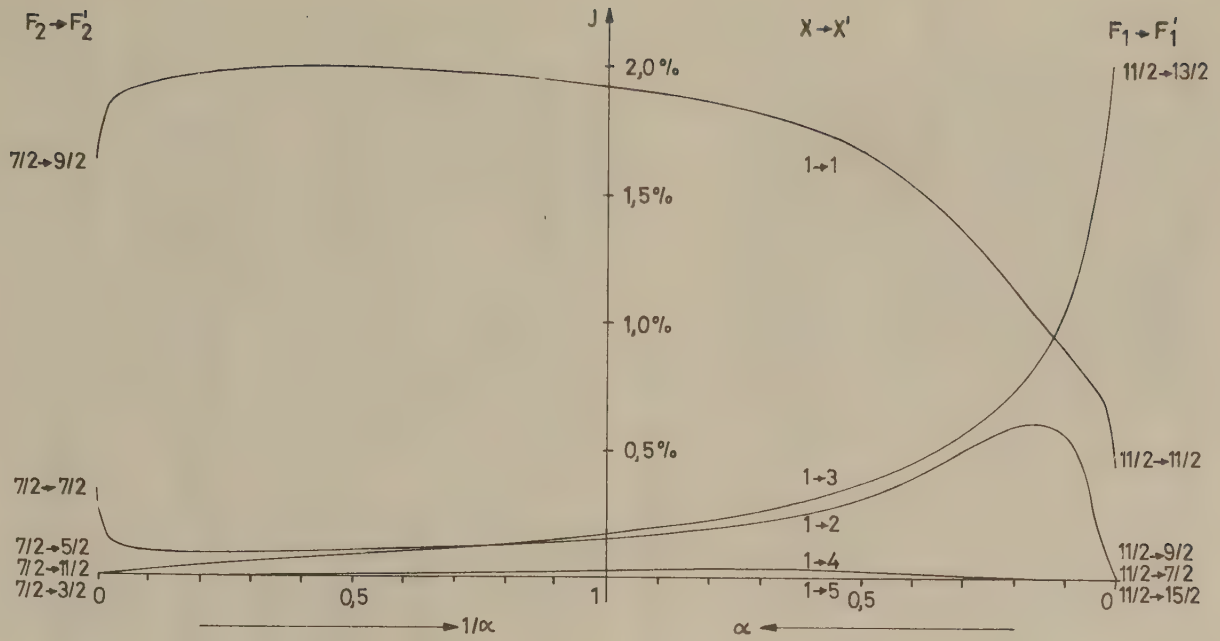


Abb. 4 Intensitäten einiger Hyperfeinstrukturlinien ($J = 2 \to 3$, $F = 5 \to 6$, $X = 1 \to X'$, $I_1 = 9/2$, $I_2 = 5/2$) in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kopplungskonstanten (α)

$(eqQ)_2=-1$, bzw. $(eqQ)_1=-1$, $(eqQ)_2=0$ bis -1 berechnet. Auffallend ist die schnelle Änderung der Intensitäten in den Grenzbereichen $\alpha = (eqQ)_2/(eqQ)_1 \approx 0$, bzw. $1/\alpha \approx 0$, die nur dann eintritt, wenn ein am Übergang beteiligter Zustand nahezu entartet ist, wie in unserem Fall $F_1=11/2$ mit $F_1=9/2$ und $F_2'=7/2$ mit $F_2'=9/2$[12]. Das Beispiel zeigt, daß aus den einfach zu berechnenden Übergangswahrscheinlichkeiten der Grenzfälle keine Schlüsse auf die Intensitäten im intermediären Bereich gezogen werden können. Es zeigt aber vorallem auch, daß im Fall von Entartung schon im Bereich $\alpha \approx 0$ bzw. $1/\alpha \approx 0$, in dem die Eigenwerte noch gut durch Näherungslösungen gewonnen werden können, die Intensitäten nicht wie bisher üblich gleich den Intensitäten der Fälle $\alpha=0$ bzw. $1/\alpha=0$ gesetzt werden dürfen.

3. 4. Der Rotationsübergang J=0→1

Der Grundzustand J=0 ist dadurch ausgezeichnet, daß er unter der Wechselwirkung mit einem oder mehreren Quadrupolkernen in 1.Näherung nicht aufspaltet. Wir beobachten also Linien, deren Intensität sich aus (21) durch Summation über F ergibt.

$$\mathcal{J}(J=0\to 1,\{F\}\to F',1\to X') = \sum_F \mathcal{J}(0\to 1, F\to F',1\to X') \qquad (22)$$

Setzen wir (21) in (22) ein und berücksichtigen, daß die Eigenvektoren im Grundzustand nur eine Komponente $a(JFI, F_1=I_1)=1$ haben, so erhalten wir

$$\mathcal{J}(0\to 1,\{F\}\to F',1\to X') =$$

$$= \sum_F \frac{(2F+1)(2F'+1)}{(2I_1+1)(2I_2+1)} \left| \sum_{F_1'} (-1)^{I_1+F_1'} a(F'1X',F_1') \sqrt{(2I_1+1)(2F_1'+1)} \begin{Bmatrix} I_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 0 & I_1 & I_1 \\ F_1' & 1 & 1 \end{Bmatrix} \right|^2$$

6j-Symbole, bei denen ein Argument verschwindet, lassen sich besonders einfach darstellen:

$$\begin{Bmatrix} 0 & I_1 & I_1 \\ F_1' & 1 & 1 \end{Bmatrix} = (-1)^{F_1'+I_1+1} \frac{1}{\sqrt{3(2I_1+1)}}$$

Damit erhalten wir

$$J(0\to 1,\{F\}\to F',1\to X') \sim \frac{2F'+1}{3(2I_1+1)(2I_2+1)} \sum_{F_1'F_2'} a(F'1X'F_1')\,a(F'1X'F_2') \times$$
$$\times \sqrt{(2F_1'+1)(2F_2'+1)} \sum_{F} (2F+1) \begin{Bmatrix} I_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_1 & F & I_2 \\ F' & F_2' & 1 \end{Bmatrix}.$$

Berücksichtigen wir nun noch die Orthogonalitätsbeziehung für die 6j-Symbole (19) und die Orthonormalität der Eigenvektoren, so ergibt sich für die Intensitäten des Rotationsübergangs J = 0 → 1 in 1.Näherung der einfache Ausdruck

$$J(0\to 1,\{F\}\to F',1\to X') = \frac{2F'+1}{3(2I_1+1)(2I_2+1)}$$

Die Intensitäten sind also unabhängig von den Quadrupolkopplungskonstanten und von X'. Sie sind proportional zur Multiplizität des Gesamtdrehimpulses F'. Der Normierungsfaktor im Nenner ist das Produkt der Multiplizitäten der Drehimpulse J'=1, I_1 und I_2.

4. Anpaßverfahren

Wir gehen davon aus, daß die "richtige" Zuordnung der Quantenzahlen F, F', J, J', X, X' und ν zu einer gemessenen Linie für alle Linien erfolgt sei. Dann können wir für beliebig gewählte Parameter B_ν', $(eq_\nu Q)_1$ und $(eq_\nu Q)_2$ jeweils das mittlere Abweichungsquadrat zwischen dem durch Diagonalisierung von (9) berechneten und dem gemessenen Spektrum bestimmen. Betrachten wir die durch die drei Parameter B_ν', $(eq_\nu Q)_1$ und $(eq_\nu Q)_2$ aufgespannte Hyperfläche, über der wir das mittlere Abweichungsquadrat als Höhenlinien auftragen, so haben wir die "richtigen" Parameter dann gefunden, wenn wir die "Talsohle", das minimale Abweichungsquadrat, gefunden haben.

Im Fall des InJ konnte dabei auf eine vollständige Variation von B_ν' nach (9) verzichtet werden. Wir wis-

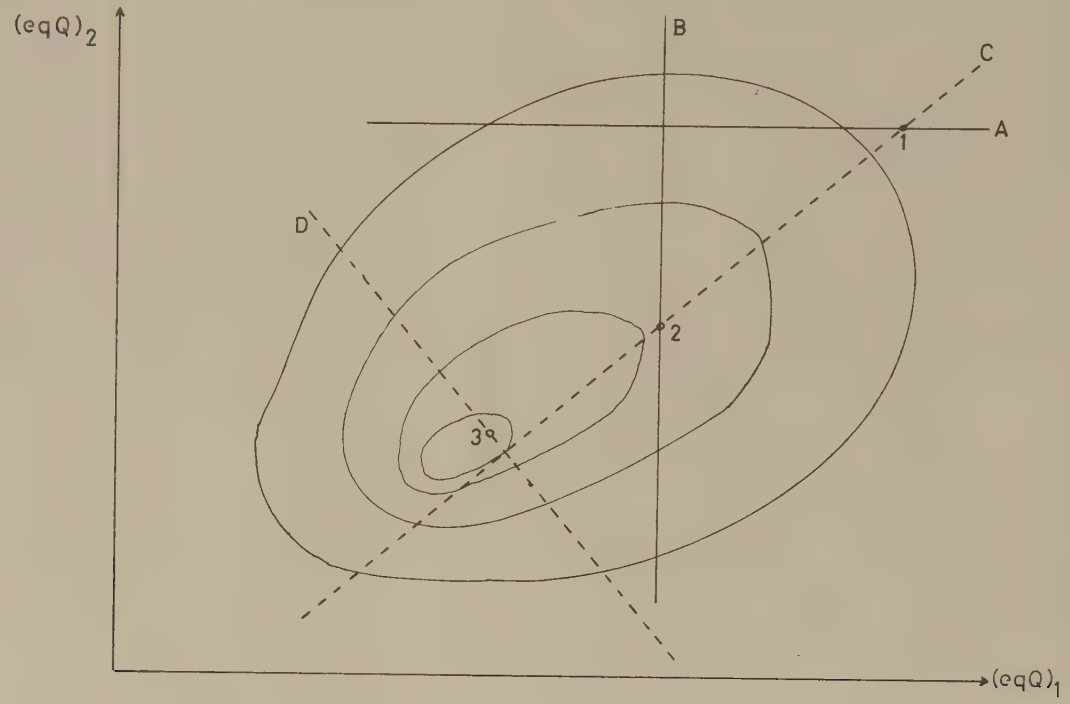


Abb. 5 Anpassverfahren

sen, daß in 1.Näherung (11) B'_v aus der Diagonalisierung herausgenommen werden kann; in 2.Näherung (14) tritt B'_v nur in den Korrekturgliedern auf. Beim InJ liefern diese Glieder Linienverschiebungen bis zu 3 MHz oder 0,5 ‰. Eine Änderung von B'_v um etwa 100 kHz (0,1 ‰) bedeutet also eine nichtlineare Verschiebung der Frequenzen um $5 \cdot 10^{-8}$, oder 0,3 kHz und liegt damit weit unter dem Meßfehler. Für jedes Parameterpaar $(eq_vQ)_1$, $(eq_vQ)_2$ wurde B'_v deshalb einfach durch lineare Verschiebung des gesamten Spektrums auf den Wert der kleinsten mittleren Abweichung zwischen gerechnetem und gemessenem Spektrum bestimmt.

Unsere Aufgabe besteht also nun noch darin, den Ort des kleinsten Abweichungsquadrats über der durch die beiden Kopplungskonstanten aufgespannten Ebene zu finden, wobei möglichst wenige Höhen berechnet werden sollen. Das Verfahren wird durch Abb.5 erläutert. Ausgehend von einem beliebigen Punkt 1 wird ein Schnitt A gelegt; in drei Punkten auf A werden die Höhen berechnet, dann wird durch diese drei Höhenpunkte eine Parabel gelegt. Durch ihr Minimum wird der Schnitt B senkrecht auf A gezogen und wieder durch drei Höhenpunkte auf B eine Parabel gelegt. Deren Minimum 2 und der Ausgangspunkt 1 legen Lage und Abstand der Höhenpunkte auf dem neuen Schnitt C fest. Das Verfahren wird wie bei A fortgesetzt. Es ist abgeschlossen, wenn die Änderung der Kopplungskonstanten kleiner als deren Meßfehler geworden ist.

5. Meßergebnisse und Auswertung

5. 1. Rotationsübergang J = 2 → 3

Um eine möglichst weite Hyperfeinaufspaltung zu erhalten, wurde der niedrigste mit der zur Verfügung stehenden Apparatur erreichbare Übergang J = 2 → 3 gemessen. Von den theoretisch möglichen 405 Hyperfeinstrukturlinien dieses Übergangs im Zustand v = 0 hat die stärkste Linie eine Intensität von 5 % (bezogen auf die Gesamtintensität des Rotationsübergangs im Zustand v = 0), 54 Linien haben eine Intensität, die größer ist als 5 ‰. Diese Linien vereinigen 71 % der Gesamtintensität des Übergangs auf sich und liegen im Frequenzbereich 6,5 - 6,7 GHz. Hyperfeinstruktur und Schwingungsfeinstruktur sind überlagert. Mit einer Modulationsamplitude von ca. 700 V/cm können die Starkkomponenten einer Linie vollständig von der ungestörten Linie getrennt werden. Bei der Messung schwächerer Linien erwiesen sich die Starkkomponenten benachbarter Linien oft als sehr störend, da sie deren Lage scheinbar verschieben, oder deren Intensität scheinbar verkleinern. Folglich mußte für die Messung der meisten Linien jeweils ein optimaler Wert für die Starkspannung gesucht werden. Insgesamt wurden an diesem Rotationsübergang 67 Linien in den Schwingungszuständen bis v = 4 gemessen. Das Signal-Rauschverhältnis lag bei den meisten Linien im Bereich 2:1 bis 3:1 (Abb.6).

Barrett und Mandel[2] geben als abgeschätzte Quadrupolkopplungskonstanten $(eqQ)_{In} \approx -650$ MHz, $(eqQ)_J \approx -450$ MHz und die Rotationskonstante B_o = 1103,39 (45) MHz an. Nach ersten Interpretationsversuchen wurden in 2. Näherung nach (14) und (21) mit B_o = 1103,69 MHz und $(eqQ)_1$ = -700, -650, -600, -550, -500 MHz, $(eqQ)_2$ = -500, -450, -400, -350, -300 MHz Spektren im Schwin-

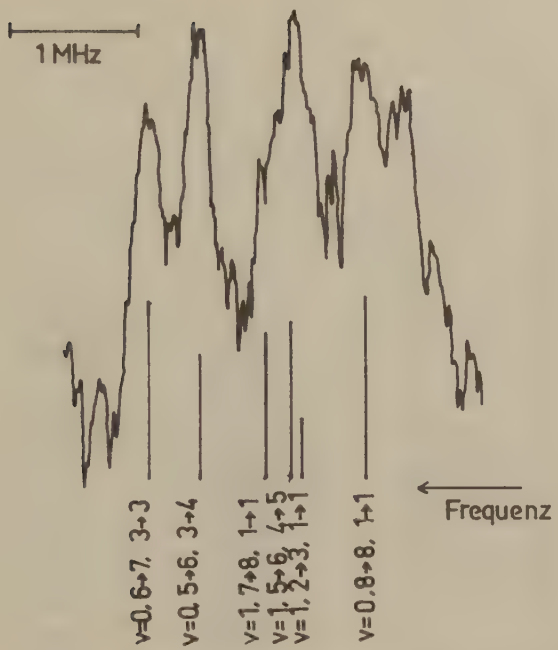


Abb.6 Einige Hyperfeinstrukturlinien des Übergangs $J = 2 \rightarrow 3$ von $^{115}In^{127}J$

gungsgrundzustand berechnet und mit dem gemessenen Spektrum verglichen. Eine Variation von B_o war in diesem Stadium überflüssig, da sie in 1.Näherung nur eine lineare Verschiebung des gesamten Spektrums liefert. Abb.7 zeigt neben einigen Beispielen gerechneter Spektren (a,b,c) das beobachtete Spektrum (d), in dem die Linien, die nicht dem Schwingungsgrundzustand zugeordnet wurden, als unterbrochene Linien gezeichnet sind. Die Zuordnung der Hyperfeinstrukturlinien erfolgte durch Vergleich mit dem mit den Parametern $(eqQ)_1 = -600$ MHz, $(eqQ)_2 = -400$ MHz berechneten Spektrum. Bei der Zuordnung der Linien zu den ver-

a
-500/-500
b
-600/-400
c
-700/-300
6550
6600
6650

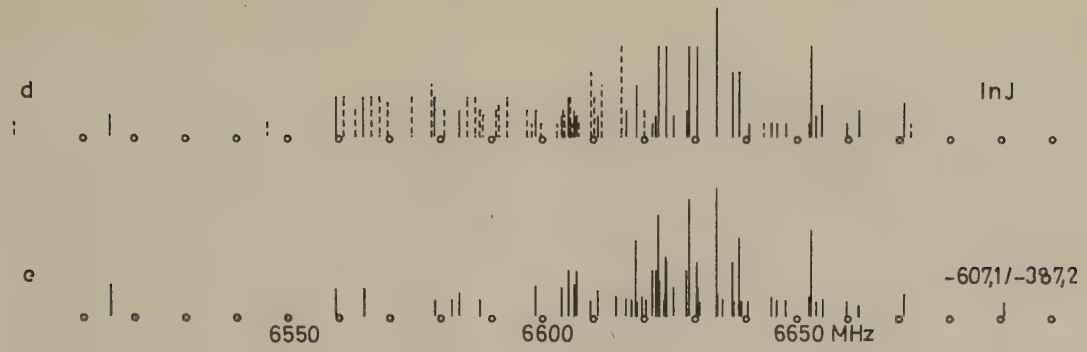


Abb.7 In 2.Näherung gerechnete Spektren (a,b,c)

$^{115}In^{127}J$ $J = 2 \rightarrow 3$ | $v = 0$ | $v \neq 0$ (d)

bei vollständiger Diagonalisierung mit den angepassten Parametern gerechnetes Spektrum (e)

schiedenen Schwingungszuständen konnte die Messung von α_e von Barrett und Mandel[2] herangezogen werden. Wegen der Schwingungsabhängigkeit der Kopplungskonstanten ergaben sich aber auch hierbei Schwierigkeiten, wo etwa gleich starke Linien verschiedener Schwingungszustände dicht beieinander liegen (Abb.6).

Die eigentliche Anpaßrechnung wurde dann unter vollständiger Diagonalisierung des Hamiltonoperators (9) in einer Basis, die die Rotationszustände J = 0, 2, 4, 6 bzw. J = 1, 3, 5, 7 berücksichtigt, durchgeführt. Gegenüber einer Rechnung in 2.Näherung (14) ergeben sich dabei noch Frequenzverschiebungen bis zu 60 kHz. Abb.3e zeigt das mit den angepaßten Parametern berechnete Spektrum im Zustand v = 0. Entsprechende Anpaßrechnungen wurden für die Zustände v = 1, 2 wiederholt. Zur Anpaßrechnung im Zustand v = 3 standen nur 4 Linien zur Verfügung, deshalb wurden nur die beiden eqQ-Werte variiert. Die Schwingungsabhängigkeit der

v	$(eq_vQ)_{In}$ [MHz]	$(eq_vQ)_J$ [MHz]	B_v-18D_v [MHz]
0	-607,07 (50)	-387,68 (30)	1103,684 (2)
1	-605,9 (8)	-389,9 (5)	1100,576 (5)
2	-605,8 (15)	-392,6 (8)	1097,460 (8)
3	-603,4 (30)	-397,0 (30)	(1094,343)

$eq_vQ(^{115}In) = -607,5\ (5) + 0,8\ (8)\ (v+1/2)$ MHz

$eq_vQ(^{127}J) = -386,4\ (4) - 2,3\ (8)\ (v+1/2)$ MHz

Tab.1 Rotations- und Kopplungskonstanten von $^{115}In^{127}J$ in verschiedenen Schwingungszuständen, berechnet aus der Hyperfeinstruktur des Rotationsübergangs J = 2 → 3

Kopplungskonstanten wurden nach der Formel

$eq_vQ = eq_eQ + eq_IQ\ (v+1/2)$

ausgewertet. In Tab.1 sind die so berechneten Rotations- und Quadrupolkopplungskonstanten angegeben. In Tab.2 sind die mit diesen Konstanten berechneten Frequenzen und relativen Intensitäten aller Hyperfeinstrukturlinien in allen Schwingungszuständen aufgeführt, wenn ihre Intensität 5 ‰ (bezogen auf die Gesamtintensität des Rotationsübergangs im Schwingungsgrundzustand) übersteigt. Soweit schwächere Linien gemessen werden konnten, sind sie mitangegeben. Die relativen Intensitäten in den höheren Schwingungszuständen wurden mit $\omega_e = -177\ cm^{-1}$ [15] berechnet. Die letzte Spalte von Tab.2 enthält die gemessenen Frequenzen. Die zur Identifikation einer Hyperfeinstrukturlinie angegebenen Quantenzahlen sind der Gesamtdrehimpuls F, F' des Moleküls im Anfangs- und Endzustand, die Numerierung X, X' der Eigenwerte im Zustand F, F' und die Schwingungsquantenzahl v.

F	F'	X	X'	v	I [%]	ν_{ber} [MHz]	ν_{exp} [MHz]
9	9	1	1	2	0.52	6477.517	
9	9	1	1	1	0.78	6496.525	6496.555
9	9	1	1	0	1.17	6515.306	6515.260
7	8	3	3	5	0.51	6529	
8	9	2	2	5	0.60	6535	
8	8	2	2	1	0.67	6540.840	
9	10	1	1	5	0.66	6541	
6	7	4	4	4	0.58	6543	
5	5	5	5	1	0.69	6546.181	6546.089
7	8	3	3	4	0.77	6548	
8	8	1	1	3	0.52	6548.963	
6	7	3	3	3	0.51	6551.198	

J	F'	X	X'	v	I [%]	ν_{ber} [MHz]	ν_{exp} [MHz]
8	9	2	2	4	0.89	6554	
8	8	2	2	0	1.00	6559.401	6559.510
9	10	1	1	4	0.99	6560	
7	7	2	2	2	0.51	6560.998	6560.975
6	7	4	4	3	0.87	6561.748	
7	8	2	2	4	0.60	6564	6563.315
6	7	2	1	1	0.57	6564.837	6564.820
5	5	5	5	0	1.04	6564.930	
5	6	1	1	3	0.53	6565.583	
4	5	1	1	3	0.52	6566.297	6566.465
7	8	3	3	3	1.16	6566.506	
8	8	1	1	2	0.79	6567.710	
5	6	4	5	3	0.68	6568.031	6568.059
7	8	1	1	3	0.63	6568.350	
5	6	3	4	2	0.54	6568.996	
6	7	3	3	2	0.77	6569.616	6569.614
7	7	1	1	3	0.53	6572.240	
8	9	2	2	3	1.34	6572.816	
4	5	5	6	3	0.62	6574.178	6574.380
6	7	1	2	3	0.53	6574.513	
9	10	1	1	3	1.48	6578.209	6578.232
8	9	1	1	4	0.66	6578	
4	5	4	4	0	0.57	6578.859	6578.834
7	7	2	2	1	0.76	6579.866	
6	7	4	4	2	1.31	6580.725	6580.720
5	4	5	6	3	0.61	6581.184	
4	5	3	3	0	0.62	6582.183	
7	8	2	2	3	0.90	6582.617	
6	7	2	1	0	0.86	6583.656	6583.692
5	6	1	1	2	0.79	6584.234	
5	6	2	2	1	0.73	6584.959	6585.235
4	5	1	1	2	0.78	6584.970	
7	8	3	3	2	1.74	6585.294	
3	4	1	1	2	0.62	6585.624	

F	F'	X	X'	v	I [%]	ν_{ber} [MHz]	ν_{exp} [MHz]
8	8	1	1	1	1.18	6586.457	
5	6	4	5	2	1.02	6586.798	6586.805
7	8	1	1	2	0.94	6587.050	
5	6	3	4	1	0.81	6587.664	6587.709
7	7	3	3	0	0.62	6587.717	
6	7	3	3	1	1.15	6588.211	6588.300
7	7	1	1	2	0.79	6590.940	6590.898
8	9	2	2	2	2.01	6591.505	6591.465
4	5	2	2	1	0.65	6592.111	
4	5	5	6	2	0.93	6592.929	
6	7	1	2	2	0.80	6593.107	6593.079
5	5	3	4	2	0.49	6593.350	
4	4	4	5	1	0.50	6595.887	
8	9	1	1	3	0.99	6596.865	6596.921
9	10	1	1	2	2.22	6596.884	
4	3	4	4	1	0.44	6597.941	6597.895
7	7	2	2	0	1.14	6598.654	6598.676
6	7	4	4	1	1.96	6599.556	6599.710
5	4	5	6	2	0.92	6599.925	
7	8	2	2	2	1.35	6601.300	
5	6	1	1	1	1.19	6602.912	6602.890
4	5	1	1	1	1.17	6603.658	
5	6	2	2	0	1.10	6603.758	6603.820
7	8	3	3	1	2.61	6604.034	6604.075
3	4	1	1	1	0.93	6604.316	6604.330
8	8	1	1	0	1.77	6605.128	6605.139
2	3	1	1	1	0.57	6605.463	6605.463
5	6	4	5	1	1.53	6605.524	
7	8	1	1	1	1.41	6605.749	6605.680
5	6	3	4	0	1.21	6606.247	6606.243
6	7	3	3	0	1.73	6606.715	6606.735
6	6	3	4	1	0.73	6607.183	6607.096
3	4	4	5	0	0.59	6609.429	6609.552
7	7	1	1	1	1.19	6609.633	
8	9	2	2	1	3.01	6610.191	6610.190

F	F'	X	X'	v	I [%]	ν_{ber} [MHz]	ν_{exp} [MHz]
4	5	2	2	0	0.98	6610.872	6610.900
4	5	5	6	1	1.39	6611.636	6611.653
6	7	1	2	1	1.20	6611.744	
5	5	3	4	1	0.73	6611.957	
4	4	4	5	0	0.75	6614.422	
8	9	1	1	2	1.49	6615.518	6615.526
9	10	1	1	1	3.33	6615.550	
6	6	1	2	1	0.55	6615.840	
4	3	4	4	0	0.66	6616.457	6616.531
3	4	2	2	0	0.63	6617.472	
6	7	4	4	0	2.94	6618.338	6618.492
6	6	1	1	0	0.54	6618.548	
5	4	5	6	1	1.37	6618.616	
3	3	3	3	0	0.73	6619.592	
7	8	2	2	1	2.03	6619.961	6619.972
4	4	3	4	0	0.62	6620.374	
5	6	1	1	0	1.78	6621.535	6621.550
4	5	1	1	0	1.76	6622.291	6622.278
7	8	3	3	0	3.92	6622.726	6622.813
3	4	1	1	0	1.39	6622.955	
3	3	2	2	0	0.60	6623.941	
2	3	1	1	0	0.86	6624.109	
5	6	4	5	0	2.29	6624.206	6624.305
7	8	1	1	0	2.12	6624.398	
6	6	3	4	0	1.10	6625.777	6625.759
7	7	1	1	0	1.78	6628.281	6628.349
8	9	2	2	0	4.52	6628.836	6628.825
4	5	5	6	0	2.09	6630.307	6630.385
6	7	1	2	0	1.80	6630.340	
5	5	3	4	0	1.10	6630.519	
2	2	2	2	0	0.52	6630.861	
8	9	1	1	1	2.23	6634.141	6634.202
9	10	1	1	0	5.00	6634.184	
6	6	1	2	0	0.83	6634.466	
3	3	4	5	0	0.65	6635.384	

F	F'	X	X'	v	I [%]	ν_{ber} [MHz]	ν_{exp} [MHz]
5	4	5	6	0	2.06	6637.282	6637.308
2	2	3	4	0	0.58	6637.563	
7	8	2	2	0	3.04	6638.596	6638.617
2	2	1	1	0	0.57	6639.084	
4	3	4	5	0	0.55	6640.376	6640.542
4	4	2	3	1	0.27	6643.532	6643.414
5	5	1	2	0	0.72	6645.006	6644.968
6	6	2	3	0	0.60	6646.068	6646.068
3	2	3	3	0	0.60	6647.772	6647.804
6	5	3	5	1	0.56	6652.339	6652.393
6	7	2	3	0	0.72	6652.354	
8	9	1	1	0	3.35	6652.763	6652.775
6	6	4	5	0	0.52	6653.812	6653.714
5	5	2	3	0	0.65	6655.039	6654.834
4	3	3	4	0	0.55	6659.761	6659.760
4	4	2	3	0	0.40	6662.109	6662.145
6	5	3	5	0	0.84	6671.024	6670.936
7	6	1	3	1	0.34	6672.263	6672.268
7	6	1	3	0	0.51	6690.692	

Tab.2 Gerechnete Frequenzen und relative Intensitäten der Hyperfeinstrukturlinien des Rotationsübergangs J = 2 → 3 von $^{115}In^{127}J$ im Vergleich zu den beobachteten Frequenzen

---

Als Test für das Rechenprogramm wurde die Messung des Rotationsübergangs J = 1 → 2 des $^{115}In^{35}Cl$ von Hoeft[3] neu ausgewertet. Tab.3 zeigt die durch die Anpaßrechnung erhaltenen Rotations- und Kopplungskonstanten. Auf die Bestimmung von B_2 wurde zugunsten einer ge-

v	$(eq_vQ)_{In}$ [MHz]	$(eq_vQ)_{Cl}$ [MHz]	B_v-8D_v [MHz]
0	-657,5 (5)	-13,6 (2)	3261,701 (3)
1	-653,3 (7)	-14,3 (3)	3246,239 (5)
2	-649,0 (9)	-14,5 (4)	(3230,816)

Tab.3 Rotations- und Kopplungskonstanten von $^{115}In^{35}Cl$ in verschiedenen Schwingungszuständen, neu berechnet aus dem von Hoeft[3] gemessenen Übergang J = 1 → 2

naueren Berechnung der Kopplungskonstanten verzichtet. Zur Berechnung der Dunhamkoeffizienten Y_{01} und Y_{11} wurden deshalb die Ergebnisse von Delvigne und de Wijn[4] für Y_{02} (-1,54 kHz) und Y_{21} (25,2 kHz) mit herangezogen. In Tab.4 sind die Ergebnisse dieser Auswertung im Vergleich mit der früheren Auswertung von Hoeft[3] und den Messungen von Delvigne und de Wijn[4] zusammengestellt.

	diese Auswertung	frühere Auswertung[3]	frühere Messung[4]
$(eq_0Q)_{In}$ [MHz]	-657,52 (50)	-657,26 (50)	-657,48 (20)
$(eq_IQ)_{In}$ [MHz]	+4,0 (5)	+4,0 (8)	+3,96 (20)
$(eq_0Q)_{Cl}$ [MHz]	-13,63 (20)	-13,28 (21)	-13,71 (25)
$(eq_IQ)_{Cl}$ [MHz]	-0,6 (3)		+0,4 (4)
Y_{01} [MHz]	3269,469 (8)	3269,58 (4)	3269,478 (4)
Y_{11} [MHz]	-15,512 (8)	-15,55 (4)	-15,523 (4)

Tab.4 Quadrupolkopplungskonstanten und Dunhamkoeffizienten von $^{115}In^{35}Cl$, gewonnen aus einer erneuten Auswertung der Messung von Hoeft[3] am Rotationsübergang J = 1 → 2, im Vergleich mit der früheren Auswertung und der Messung von Delvigne und de Wijn[4] am Rotationsübergang J = 3 → 4

5. 2. Rotationsübergänge bei hohen Quantenzahlen J

Zur Kontrolle der im niederfrequenten Bereich gemessenen Dunhamkoeffizienten Y_{01} und Y_{11} und zur Bestimmung von Y_{21} und Y_{02} wurden die Rotationsübergänge $J = 14 \rightarrow 15$, $15 \rightarrow 16$, $16 \rightarrow 17$ und $17 \rightarrow 18$ gemessen, bei denen die Hyperfeinstruktur nicht mehr aufgelöst wird. Die intensivsten Hyperfeinstrukturlinien des Übergangs $J = 2 \rightarrow 3$ liegen in einem Frequenzbereich von 30 MHz, dieses Intervall schrumpft mit J^2, so daß für den Übergang $J = 14 \rightarrow 15$ eine Linienbreite von ca. 3 MHz, für $J = 17 \rightarrow 18$ von ca. 2 MHz zu erwarten war und auch beobachtet wurde. Aus dieser Linienbreite

J → J'	v	ν_{exp} [MHz]	Δν[kHz]
14 → 15	0	33108.258	54
	1	33014.898	-75
	2	32921.634	-155
15 → 16	0	35314.866	216
	1	35215.326	35
	2	35115.954	-160
	3	35016.630	-248
	4	34916.934	190
16 → 17	0	37521.780	-15
	1	37415.791	20
	2	37309.932	89
17 → 18	0	39728.426	-71
	1	39616.145	24
	2	39504.124	32
	3	39392.363	-45

Tab.5 Gemessene Frequenzen und Abweichungen von den gerechneten Werten für einige hohe Rotationsübergänge von $^{115}In^{127}J$ in verschiedenen Schwingungszuständen v

resultiert ein Meßfehler von 0,2 bis 0,3 MHz. Zusätzliche Meßungenauigkeit entstand dadurch, daß die Modulationsamplitude nicht ausreichte, um die Starkkomponenten vollständig von der ungestörten Linie zu trennen. Nur bei starker Reduzierung der Energiedichte in der Zelle wurden hinreichend symmetrische Linien beobachtet.

Tab.5 gibt die gemessenen Frequenzen in den verschiedenen Schwingungszuständen und die Abweichung von den gerechneten Werten an. Die Anpassung wurde nach der im Institut entwickelten Methode[16] durchgeführt. Zur Berechnung des Gleichgewichtskernabstands r_e wurde der Wert der Planckschen Konstanten

$$h/2\pi = (1{,}054494 \pm 0{,}000025) \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$$

und der Wert der auf ^{12}C bezogenen atomaren Masseneinheit

$$\mu = (1{,}66043 \pm 0{,}00002) \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

einer Zusammenstellung der Naturkonstanten von Cohen und Dumond[17] entnommen. Tab.6 zeigt die Ergebnisse

	14→15, 15→16, 16→17, 17→18	2→3	10→11[2]
Y_{01} ($\approx B_e$) [MHz]	1105,273 (20)	1105,246 (15)	1104,95 (45)
Y_{11} ($-\alpha_e$) [MHz]	-3,121 (6)	-3,117 (8)	-3,117 (15)
Y_{21} (γ_e) [kHz]	2,4 (6)		
Y_{02} ($-D_e$) [Hz]	-227 (13)		
r_e = 2,75361 (4) Å			

Tab.6 Potentialkonstanten von $^{115}In^{127}J$, berechnet aus dem Hyperfeinstrukturspektrum des Übergangs J = 2 → 3 und aus den Rotationsübergängen J = 14 → 15 bis J = 17 → 18 im Vergleich zu früheren Ergebnissen[2]

dieser Anpaßrechnung.

Mit den im hochfrequenten Bereich gemessenen Konstanten Y_{21} und Y_{02} wurden die am Übergang $J = 2 \rightarrow 3$ gemessenen Konstanten Y_{01} und Y_{11} korrigiert. Auch diese Werte sind in Tab.6 aufgeführt. Während die beiden Werte von Y_{11} gut übereinstimmen, zeigen die beiden Y_{01}-Werte eine deutliche Diskrepanz. Bei der gewählten Zuordnung der Hyperfeinstrukturlinien ist das Spektrum $J = 2 \rightarrow 3$ mit dem Y_{01}-Wert der hohen Rotationsübergänge nicht befriedigend anpaßbar.

Literaturverzeichnis

1 A.Honig, M.Mandel, M.L.Stitch, C.H.Townes, Phys.Rev.93, 953A (1954); 96, 629 (1954)

2 A.H.Barrett, M.Mandel, Phys.Rev.109, 1572 (1958)

3 J.Hoeft, Z.Physik 163, 262 (1961)

4 G.A.L.Delvigne, H.W.de Wijn, J.Chem.Phys.45, 3318 (1966)

5 H.G.Fitzky, Z.Angew.Physik 10, 297 und 489 (1958)

6 J.Hoeft, F.J.Lovas, E.Tiemann, T.Törring, Zur Veröffentlichung, Z.Angew.Physik

7 J.C.Slater, Phys.Rev.34, 1293 (1929)

8 vgl. E.U.Condon, G.H.Shortley, Theory of Atomic Spectra, University Press, Cambridge (1967)

9 G.Racah, Phys.Rev.61, 186 (1942); 62, 438 (1942); 63, 367 (1943)

10 E.P.Wigner, On Matrices Which Reduce Kronecker Products of Representations of SR Groups, veröffentlicht in: Quantum Theory of Angular Momentum, Ed.: L.C.Biedenharn, H.Van Dam, Academic Press, New York (1965)

11 vgl. z.B. A.R.Edmonds, Drehimpulse in der Quantenmechanik, Hochschultaschenbuch 53/53a

12 C.H.Townes, A.L.Schawlow, Microwave Spectroscopy, Mc Graw Hill, New York (1955)

13 E.C.Kemble, The Fundamental Principles of Quantum Mechanics S.390, Mc Graw Hill, New York (1937)

14 D.Müller, Programmierung elektronischer Rechenanlagen, S.203, Hochschultaschenbuch 49 (1965)

15 G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, D.van Nostrand Co., Princeton, New Jersey (1959)

16 J.Hoeft, E.Tiemann, Z.Naturforschung 23a, 1034 (1968)

17 E.R.Cohen, J.W.M.Dumond, Rev.Mod.Phys.37, 537 (1965)

Diese Arbeit wurde im II.Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Hoeft angefertigt.

Herrn Professor Dr. R. Honerjäger danke ich herzlich für das rege Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. J. Hoeft und Herrn Dr. E. Tiemann bin ich für viele anregende Diskussionen und ihre Beteiligung an den Messungen zu Dank verpflichtet.

Die Rechnungen wurden an einer elektronischen Rechenanlage (Siemens 4004) des Hahn-Meitner-Instituts Berlin durchgeführt. Für die Beratung bei der Herstellung der Rechenprogramme danke ich Herrn Koch und Fräulein Jänisch.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit finanziell unterstützt.

Lebenslauf

Ich, Barbara Schenk, wurde am 3. Juli 1938 als zweite Tochter des Dozenten für Chemie an der Universität Königsberg, Professor Dr. Peter W. Schenk, und der Chemikerin Dr. Maria geb. Engelmann in Berlin geboren. Von 1945 bis 1948 besuchte ich eine Volksschule bei Innsbruck, anschließend bis 1951 das Realgymnasium in Innsbruck. Von 1951 bis zum Sommer 1956 ging ich in Hannover zur Schule, Ostern 1957 legte ich in Berlin die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1957/58 nahm ich an der Freien Universität das Studium der Physik auf, wo ich im Dezember 1960 das Vordiplom ablegte. Im 3. bis 5. Studiensemester war ich als studentische Hilfskraft am Mathematischen Institut bei Professor Dr. A. Dinghas beschäftigt.

Anschließend studierte ich ein Semester in Freiburg. Nach einer Unterbrechung von einem Semester - in dieser Zeit arbeitete ich als Werkstudentin bei den Asta-Werken in Brackwede - nahm ich zum Wintersemester 1960/61 das Studium an der Freien Universität wieder auf. Meine Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Professor Dr. R. Honerjäger an und legte im Dezember 1965 die Diplomprüfung ab.

Seit Januar 1968 bin ich zuerst als wissenschaftliche Hilfsassisstentin, später als Assisstentin am II. Physikalischen Institut der Freien Universität tätig.

difo-druck schmacht bamberg